

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-076823
 (43)Date of publication of application : 18.03.1994

(51)Int.Cl. H01M 4/58
 H01M 4/02
 H01M 10/40

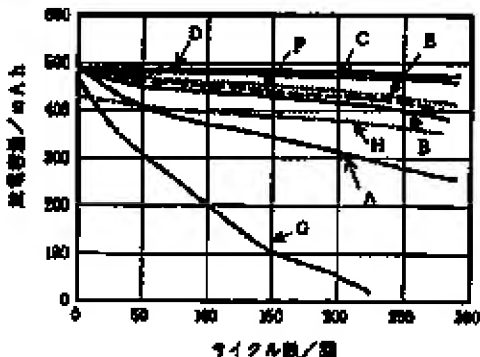
(21)Application number : 04-228148 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
 (22)Date of filing : 27.08.1992 (72)Inventor : WATANABE SHOICHIRO
 SUGIMOTO TOYOJI
 ITO ZENICHIRO

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a battery having a high capacity and the excellent cycle characteristic and a high discharge characteristic by limiting the apparent density of lithium compound cobalt oxide as the positive electrode active material by the standing method or the tapping method.

CONSTITUTION: As the positive electrode active material, lithium compound cobalt oxide at 0.35-1.5g/cm³, and furthermore at 0.5-1.5g/cm³ of apparent density by the standing method and at 1.0-3.3g/cm³, and furthermore at 1.4-3.3g/cm³ of the apparent density by the tapping method is used. A battery having the excellent cycle characteristic and a high discharge characteristic can be realized by using this positive electrode active material.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3245987号
(P3245987)

(45)発行日 平成14年 1 月15日 (2002. 1. 15)

(24)登録日 平成13年11月 2 日 (2001. 11. 2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	
H O 1 M	4/58	H O 1 M	4/58
	4/02		4/02
	10/40		10/40
			C
			Z

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-228148	(73)特許権者	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成 4 年 8 月27日 (1992. 8. 27)	(72)発明者	渡邊 庄一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
(65)公開番号	特開平6-76823	(72)発明者	杉本 豊次 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
(43)公開日	平成 6 年 3 月18日 (1994. 3. 18)	(72)発明者	伊藤 善一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
審査請求日	平成10年10月 9 日 (1998. 10. 9)	(74)代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)
		審査官	三宅 正之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池および非水電解液電池用正極活物質

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属集電体の表面に炭素質材料の層を形成してなる負極板、もしくはリチウムまたはリチウム合金からなる負極板と、金属集電体の両面にリチウム複合コバルト酸化物の粉末を主たる正極活物質とした正極活物質層を形成した正極板と、負極板と正極板との間にセパレータを介してなる非水電解液二次電池において、前記正極板は、前記正極活物質層中の単位体積あたりのリチウム複合コバルト酸化物の重量である活物質密度が $2.5 \sim 4.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、且つ、前記リチウム複合コバルト酸化物の粉末として静置法による見かけ密度が、 $0.35 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ のものを用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 前記リチウム複合コバルト酸化物粉末としての静置法による見かけ密度が、 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ のものを用いたことを特徴とする前記請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

2

m^3 のものを用いたことを特徴とする前記請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 前記リチウム複合コバルト酸化物粉末としてのタップ法による見かけ密度が、 $1.0 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ のものを用いたことを特徴とする前記請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 前記リチウム複合コバルト酸化物粉末としてのタップ法による見かけ密度が、 $1.4 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ のものを用いたことを特徴とする前記請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 前記リチウム複合コバルト酸化物粉末として、その合成時の C o と L i の組成比率が C o / L i と表わすとき、 $\text{C o} / \text{L i} = 1.05 \sim 0.95$ のものを用いたことを特徴とする前記請求項 1 ～ 4 記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】四酸化三コバルト粉末(Co_3O_4)と炭酸リチウム粉末を混合し、熱処理することによって合成されたリチウム複合コバルト酸化物であって、前記四酸化三コバルト粉末の静置法による見かけ密度が、 $0.3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ であるものを用いたことを特徴とする非水電解液電池用正極活物質。

【請求項7】前記四酸化コバルト粉末のタップ法による見かけ密度が、 $0.8 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする前記請求項6記載の非水電解液電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム複合コバルト酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池および非水電解液電池用正極活物質に関するものであり、特にその電池特性改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急激に進んでいる。現在これら電子機器の駆動用電源としての役割を、ニッケル-カドミウム電池あるいは密閉型小型鉛蓄電池が担っているが、ポータブル化、コードレス化が進展し、定着するにしたがい、駆動用電源となる二次電池の高エネルギー密度化、小型軽量化の要望が強くなっている。また近年は小型のカムコダの急速な市場の拡大に代表されるように、高率充放電が可能な電池が要望されている。

【0003】このような状況から、高い充放電電圧を示すリチウム複合コバルト酸化物例えば LiCoO_2 を正極活物質に用い、リチウムイオンの挿入、離脱を利用した非水電解液二次電池が提案されている(例えば特開昭63-59507号公報参照)。

【0004】このような電池は、高率充放電を実現可能にするため、例えば正極版と負極版をセパレータを介して巻回したスパイラル構造にすることにより、電極面積をできるだけ大きくする工夫がなされている。

【0005】例えば、その電極作成方法の一例を示すと、特開平3-244508号公報に示されている方法では、まず正極活物質である LiCoO_2 の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト粉末4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース、水溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して正極板としている。

【0006】このような方法で作成された正極板は、電池容量を大きくするためには正極活物質層中の単位体積あたりのリチウム複合コバルト酸化物の重量(以後、活物質密度と称する)を大きくする必要があるが、大電流で放電する高率放電のためには、活物質密度は小さいほうが好ましいことが知られている。

【0007】例えば、厚さ 0.03 mm のアルミニウム

箔の両面に、活物質密度を $2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 4.5, 5.0 \text{ g/cm}^3$ として幅 35 mm 、長さ 240 mm 、厚さ 0.07 mm の正極活物質層を構成した正極板と、コークスを加熱処理した炭素剤を活物質とした負極板とを、セパレータを介して組み合わせて電池を構成し、直径 13.8 mm 、高さ 50 mm の電池ケース内に収納し、充電終止電圧 4.1 V 、放電終止電圧 3.0 V で定電流充放電を行ったところ、図1のような各放電容量を示した。

10 【0008】図1から明らかなように、正極板の活物質密度が 2.0 g/cm^3 以下では高率放電特性は良いものの、電池そのものの容量がAAサイズの電池で 300 mAh 以下と小さくなるので実用的ではない。また、活物質密度が 5.0 g/cm^3 以上になると、低率放電では高容量を示すものの、活物質密度が大きくなることによって極板の多孔度が小さくなるとともに、正極板の電解液に対する濡れ性が悪くなるために、高率放電率が著しく劣化する。

20 【0009】このことから分かるように、通常、正極板の活物質密度は $2.5 \sim 4.5 \text{ g/cm}^3$ に設定される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このように極板の活物質密度を $2.5 \sim 4.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲で構成された極板を用いて構成した電池においても、大電流を流す高率の充放電を行うと、活物質密度が 3.5 g/cm^3 以上の極板を用いた電池では、容量低下の問題が依然として残される。

30 【0011】また、このような正極板を用いた電池は、充放電サイクルの繰返しに伴う容量劣化が大きいことも明らかにした。

【0012】本発明者らが、十分検討を重ねた結果、このような特性劣化は以下のことが原因であることが解った。

40 【0013】このようなスパイラル構造を有する電池においては、高率での充放電を可能にするため、極板面積をできる限り大きくした構造が望ましい。しかし、逆に極板面積を増すほど電池単位体積内にセパレータの占める割合が大きくなるため、活物質量が減少し、電池の高容量を維持することが困難となる。このため、容量を確保するためには極板の単位体積あたりにおける活物質充填量を大きくする必要がある。

【0014】このような特性を満足させるために、例えば特開平3-244508号公報に示された電池では、前述したように、活物質ペーストをアルミ箔等の集電体に塗着し、乾燥した後ローラープレス機等によって圧延する方法が適応されている。このような方法で極板を作成する場合、単位面積あたりの活物質充填量を増すには、アルミ箔等の集電体に塗着するペーストの厚みを増し、ローラープレス機等によるプレス機で所定の極板厚

さまで圧延する必要がある。

【0015】しかし、このような方法で作成した正極板を用いて電池を構成し、大電流での充放電を行うと、正極板の電位が分極し、容量の低下をもたらすことが明らかとなった。このように正極の電位が著しく分極するのは、ローラープレス機等による数回の圧延によって正極板の活物質密度を増大させる際に、正極板が平滑に圧延され、そのために極板表面付近の多孔度が著しく減少し、極板の実質表面積が減少しているためである。

【0016】また、このようなイオンの挿入、脱離を利用した電池においては、充放電によって正極板が膨張収縮するため、このように強く圧延した極板を用いた場合、充放電サイクルを繰り返すことによって極板から活物質が脱落してしまい、著しい容量劣化を示すことが明らかとなった。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、負極板と、リチウム複合コバルト酸化物を主たる活物質とする正極とをセパレータを介して構成した極板群からなる非水電解液二次電池において、前記正極活物質であるリチウム複合コバルト酸化物粉末の静置法による見かけ密度 (Apparent Bulk Density; 以後ABDと示す) を、 $0.35 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ としたものをを用いるものである。前記リチウム複合コバルト酸化物のABDが、 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ とすれば、更に好ましい。

【0018】また、本発明は、前記リチウム複合コバルト酸化物粉末のタップ法による見かけ密度 (Apparent Tap Density; 以後ATDと示す) を、 $1.0 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ とするものである。前記リチウム複合コバルト酸化物粉末のタップ法による見かけ密度が、 $1.4 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ とすればさらに好ましい。

【0019】上記リチウム複合コバルト酸化物は、炭酸リチウムとコバルト塩、例えば四酸化三コバルト、炭酸コバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、硝酸コバルトもしくはこれらの混合物から合成されたものを用いることができる。なお、コバルト源としては上記例の中でも、四酸化三コバルト粉末は見かけ密度が大きく、大きな見かけ密度を有するリチウム複合コバルト酸化物を合成することが容易である。

【0020】リチウム複合コバルト酸化物粉末のABDもしくはATDは、例えば、前記コバルト塩の見かけ密度、リチウム源とコバルト源の混合比、リチウム源とコバルト源を混合した混合剤の加圧処理や合成における熱処理温度、熱処理時間等の合成条件を変えることによって設定され、これらの方法で前記所定のABDもしくはATDに設定されたリチウム複合コバルト酸化物を得ることができる。

【0021】

【作用】本発明によるリチウム複合コバルト酸化物を用い、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させたベ

ーストは乾燥後の比重が大きいため、ペーストを集電体金属状に厚く塗着しなくとも、所定の単位面積あたりの活物質充填量を得ることができる。

【0022】このため、所定の極板サイズに成形する際に、プレス機等による圧延の圧力および回数を著しく減少することが可能となる。

【0023】このため、極板表面の多孔度を減少させることなく、単位面積あたりの活物質重量を大きくすることができる。

【0024】これにより低率充放電のみならず、大電流を流す高率の充放電の場合においても高容量を維持できた。

【0025】また、強固に圧延されていないため、充放電サイクルを繰り返しても極板から活物質が脱落せず、電池のサイクル寿命が著しく向上した。

【0026】さらに、ペーストの塗着圧が薄くできるため、ペーストの乾燥が容易になり、極板作成効率が大幅に向上した。

【0027】

【実施例】

(実施例1) 本発明の実施例を図面とともに説明する。尚、本実施例1では原料となる四酸化三コバルトの見かけ密度を変えることにより、リチウム複合コバルト酸化物の見かけ密度の異なったものを作成した。

【0028】図2に本実施例1で用いた円筒型電池の縦断面図を示す。図2において1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極板5および負極板6がセパレータ7を介して複数回満巻状に巻回されてケース内に収納されている。そして上記正極板5からは正極リード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極リード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0029】以下、正極板5、負極板6、電解液等について詳しく説明する。負極板6は、コークスを加熱処理した炭素粉100重量部に、フッ素樹脂系結着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ 0.015 mm の銅箔の表面に塗着し、乾燥後 0.2 mm に圧延し、幅 37 mm 、長さ 280 mm の大きさに切り出して負極板とした。

【0030】正極板は活性物質である LiCoO_2 (詳細後術) の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストをアルミ箔の両面にそれぞれ単位面積あたりに存在する活物質量が一定になるように種々の厚みで塗着し、乾燥後ローラープレス機によって 0.17

mmに圧延し、幅35mm、長さ250mmに切り出して正極板5とした。そして正、負極板それぞれにリード5a、6aを取り付け、セパレータを介して渦巻状に巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース内に収納した。

【0031】電解液には炭酸エチレンと炭酸ジエチルの等容積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/1の割合で溶解したものを用いて極板群4に注入した後、電池を密封し、試験電池とした。

【0032】以下、正極活物質の合成および正極板の作成について詳しく説明する。本発明において、ABDおよびATDの測定は、JIS K 5101の20.1および20.2とうに明示されている顔料の見かけ密度測定法と同様の方法で行った。

【0033】ABDは、図3に示したように目開き0.5mmのふるい9、漏斗10、容量30cm³の容器11、容器受け12、および漏斗台13を備えたものを用い、試料をふるいの上に乗せ、はけでふるいの全面を均等に軽く拭き、ふるいを通った試料を受け器に山盛りとなるまで受ける。次に、へらを用いて山の部分を削り取り、受け器の内容物の質量を計り、計算により見かけ密度を算出した。

【0034】ATDは、図4に一例を示すように容量100cm³のメスシリンダー、メスシリンダー用ゴム栓、メスシリンダーを50mmの高さから落下させるための器具、厚さ3～5mmでJIS K 6301の5.2(スプリング式硬さ試験)に規定するスプリング式A型で、硬さが60～80のゴム板を備えたものを用い、一定質量(例えば50グラム)の試料をメスシリン

*ダーに入れ、メスシリンダーにゴム栓をし、50mmの高さからゴム板上で200回落下タップさせる。タップ終了後、メスシリンダー内の試料容積を読み取り、見かけ密度を算出する。

【0035】尚、四酸化三コバルトは、吸湿するとABDおよびATDの値が変動するので、650℃で10時間熱処理することによって十分に乾燥させた後、見かけ密度の測定を行った。

【0036】本発明における正極活物質は次のように作成した。ABDが0.31g/cm³、ATDが0.8g/cm³である四酸化三コバルトと、炭酸リチウムをCoとLiの比を1:1の割合で混合し、空気雰囲気において900℃で5時間焼成して、リチウム複合コバルト酸化物を得た。このリチウム複合コバルト酸化物をサンプルAとする。このようにして合成したリチウム複合コバルト酸化物のABDおよびATDを測定すると、それぞれ0.37g/cm³と1.02g/cm³であった。

【0037】同様にして乾燥時のABDが0.44、0.64、0.88、1.21g/cm³である四酸化三コバルトをコバルト源として用いる他は、上記サンプルAと同様にしてリチウム複合コバルト酸化物を合成した。(サンプルB～E)このようにして合成したリチウム複合コバルト酸化物(サンプルA～E)の原料である四酸化三コバルトおよびリチウム複合コバルト酸化物のABDおよびATDの値を表1に示した。

【0038】

【表1】

電 池	A	B	C	D	E	F	G	H
Co ₃ O ₄ ABD g/cm ³	0.31	0.44	0.64	0.88	1.21	1.21	0.22	1.21
Co ₃ O ₄ ATD g/cm ³	0.80	1.20	1.83	2.20	2.53	2.53	0.40	2.53
LiCoO ₂ ABD g/cm ³	0.37	0.52	0.79	1.07	1.16	1.45	0.26	1.63
LiCoO ₂ ATD g/cm ³	1.02	1.46	1.91	2.57	2.78	3.28	0.53	3.72

【0039】(実施例2)実施例2として、乾燥時のABDが1.21g/cm³、ATDが2.53g/cm³の四酸化三コバルトと炭酸リチウムを混合し、100kgf/cm²でペレット状に加圧した後、同様の条件※50

※で焼成して得られたリチウム複合コバルト酸化物をサンプルFとした。サンプルFのABDおよびATDは表1に併記した。

【0040】(比較例1)比較例1として、乾燥時のA

BDが 0.22 g/cm^3 、ATDが 0.40 g/cm^3 の四酸化三コバルトと炭酸リチウムを混合し、同様の条件で焼成して得られたリチウム複合コバルト酸化物をサンプルGとした。得られたリチウム複合酸化物のABDおよびATDはそれぞれ 0.26 g/cm^3 、 0.53 g/cm^3 であった。

【0041】(比較例2)比較例2として、乾燥時のABDが 1.21 g/cm^3 、ATGが 2.53 g/cm^3 の四酸化三コバルトと炭酸リチウムを混合し、 500 kgf/cm^2 でペレット状に加圧した後、同様の条件で焼成して得られたリチウム複合コバルト酸化物をサンプルHとした。サンプルHのABDおよびATDは 1.63 、 3.72 g/cm^3 であった。

【0042】上記サンプルA～H(LiCoO₂)の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストを厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔の両面に 1 cm^2 あたり 0.05 g の活物質が存在するように塗着厚を変えて両面に塗着し、乾燥させた。

【0043】得られた極板をローラープレス機を用いて 0.17 mm の厚みになるまで圧延し、幅 35 mm 、長さ 250 mm に切り出して正極板を作成した。

【0044】尚、実施例1、2、比較例1、2で作成した正極板の活物質密度は全て 3.57 g/cm^3 である。

【0045】このようにして作成した極板をセパレータを介して渦巻状に巻回し、電池ケース内に収納し、電解液を注入後、電池を密封口することにより試験電池を作成した。これらを電池A～Hとする。

【0046】このようにして作成した電池をサイクル試験として充放電電流 100 mA 、充電終止電圧 4.1 V 、放電終止電圧 3.0 V の条件下で定電流充放電を行った。また、放電電流 1 A で高率放電試験を行った。

【0047】サイクル試験を行った結果を図5に示す。この試験結果から、本発明によるリチウム複合コバルト酸化物を正極活物質に使用した電池(電池A～F、H)は、ABDおよびATDが小さいLiCoO₂から作成した電池Gに比べて、サイクル特性が向上していることが認められ、さらにABDが 0.5 以上、ATDが 1.45 以上のLiCoO₂を用いた電池B～F、Hでは更に著しくサイクル特性が向上していることがわかる。

【0048】このようにサイクル特性が向上したのは、充放電に伴うリチウムイオンの挿入、脱離によってもたらされる活物質の膨張収縮が起こっても、極板を強固に圧延していないため極板中の空間体積が大きく、活物質自体の膨張収縮を極板中の空間が吸収することができ、このため、充放電サイクルを繰り返しても極板自身の形状はほとんど変化しないために、極板から活物質が脱落することがなく、良好なサイクル特性を示したもの

である。

【0049】しかし、比較例2で示したサンプルHについては、アセチレンブラック、フッ素樹脂系結着剤を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁しても、見かけ密度が大きいために活物質が沈降し、ペースト中における分散性が悪くなる。このため、ペーストをアルミ箔表面に塗着すると塗りむらが発生しやすく、乾燥後圧延すると蛇行してしまうなど極板構成が困難であるという問題が生じた。またその結果、活物質密度のバラツキを生じ、この正極板を用いたサンプルHの電池の放電容量は他の電池に比べ小さくなった。

【0050】これらの結果から、リチウム複合コバルト酸化物のABDおよびATDはそれぞれ 1.5 g/cm^3 、 3.5 g/cm^3 以下の方が望ましい。

【0051】また、放電電流 1 A で高率放電試験を行い、高率充放電率(1Aでの放電容量/ 100 mA での放電容量 $\times 100(\%)$)を求めた。

【0052】高率放電試験の結果を図6に示した。図6から明らかなように、本発明によるリチウム複合コバルト酸化物を正極活物質に使用した電池(電池A～F、H)は、ABDおよびATDが小さいLiCoO₂から作成した電池Gにおける結果(76%)に比べて、高率放電率と区政が向上していることが認められ、さらにABDが 0.5 g/cm^3 以上、ATDが 1.45 g/cm^3 以上のLiCoO₂を用いた電池B～F、Hでは高率放電率が90%以上と明らかに特製が向上していることが認められる。このように高率放電率が向上したのは、極板作成工程において、ペーストで塗着したときの単位面積あたりの活物質充填量が大きいために、乾燥後の圧延工程において、圧延圧力もしくは圧延回数を著しく減少できたため、正極板の多孔度が大きくなり、高率で放電を行ったときにおいても分極が大きくなりたためである。

【0053】このように、本発明におけるABDが $0.35\sim 1.5\text{ g/cm}^3$ 、ATDが $1.0\sim 3.3\text{ g/cm}^3$ のリチウム複合コバルト酸化物を用いると電池の充放電サイクル特性および高率放電特性が著しく向上する。

【0054】また、ABDが $0.5\sim 1.5\text{ g/cm}^3$ 、ATDが $1.4\sim 3.3\text{ g/cm}^3$ であるリチウム複合コバルト酸化物は、電池の充放電サイクル特性および高率放電特性が良好で、さらに好ましい。

【0055】また、ABDおよびATDがそれぞれ $0.3\sim 1.2\text{ g/cm}^3$ 、 $0.8\sim 2.5\text{ g/cm}^3$ の四酸化三コバルトを炭酸リチウムと混合し、焼成することによりサイクル特性、高率放電特性の良好な活物質が得られることが明らかとなった。

【0056】また、本実施例1では、コバルト源として、四酸化三コバルトを使用した。炭酸コバルト、一酸化コバルト、硝酸コバルト、水酸化コバルトなどのコ

11

バルト塩もしくはこれらコバルト塩の混合物を使用した場合でも、合成されたリチウム複合コバルト酸化物のABDおよびATDが本発明の範囲にあれば同様の効果が得られた。

【0057】(実施例3)本発明の実施例3を図面とともに説明する。尚、本実施例3では原料となる炭酸コバルトと炭酸リチウムの混合比を変えることにより、リチウム複合コバルト酸化物の見かけ密度の異なったものを作成した。

【0058】乾燥時のATDが 1.20 g/cm^3 である炭酸コバルトと、炭酸リチウムをC_oとL_iの比をC_o/L_i=1.05の割合で混合し、空気雰囲気において*

12

*で900℃で5時間焼成した。(サンプルI)

このようにして合成したリチウム複合コバルト酸化物(サンプルI)のABDおよびATDを測定したところそれぞれ 0.52 、 1.41 g/cm^3 であった。同様にして、C_oとL_iの比をC_o/L_i=1.00、0.95の割合で混合し、空気雰囲気において900℃で5時間焼成した。

【0059】上記の方法で得られたリチウム複合コバルト酸化物(サンプルI〜K)のABDおよびATDを表2に示した。

【0060】

【表2】

電池	I	J	K	L	M
Co/Li	1.05	1.00	0.95	1.10	0.90
LiCoO ₂ ABD g/cm^3	0.52	0.87	1.49	0.33	1.86
LiCoO ₂ ATD g/cm^3	1.41	1.64	3.24	0.96	3.58

【0061】(比較例3)比較例3として、乾燥後のATDが 1.20 g/cm^3 である炭酸コバルトと、炭酸リチウムをC_oとL_iの比をC_o/L_i=1.10の割合で混合し、空気雰囲気において900℃で5時間焼成した。

【0062】得られたリチウム複合コバルト酸化物のABDおよびATDはそれぞれ 0.33 g/cm^3 、 0.96 g/cm^3 であった。(サンプルL)

(比較例4)比較例4として、乾燥時のATDが 1.20 g/cm^3 である炭酸コバルトと、炭酸リチウムをC_oとL_iの比をC_o/L_i=0.9の割合で混合し、空気雰囲気において900℃で5時間焼成した。

【0063】得られたリチウム複合コバルト酸化物のABDおよびATDはそれぞれ 1.86 g/cm^3 、 3.58 g/cm^3 であった。(サンプルM)

上記サンプルI〜Mを用いているほかは、実施例1と同様にして、電池を作成した。(電池I〜M)

このようにして作成した電池をサイクル試験として充放電電流100mA、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電を行った。また、放電電流500mAで高率充放電試験を行った。

【0064】サイクル試験を行った結果を図7に示す。この試験結果から、ABDが 0.33 g/cm^3 、ATDが 0.96 g/cm^3 のリチウム複合コバルト酸化物※50

※を用いた電池Lは、酸化コバルトが過剰に混入しているため、初期容量も小さく、極板を強固に圧延しているため、サイクルに伴う電池容量の減少も大きい。

【0065】これに対し、本発明によるリチウム複合コバルト酸化物を正極活物質に使用した電池(電池I〜K)では、著しくサイクル特性が向上していることがわかる。

【0066】炭酸リチウムが非常に過剰に混合されているサンプルMは、リチウム複合コバルト酸化物の焼結が起こりやすく、一次粒子が非常に大きく、ABDおよびATDの大きいリチウム複合コバルト酸化物が得られる。

【0067】しかし、このような粉末をカルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁すると、比較例2におけるサンプルHと同様に見かけ密度が大きいために活物質が沈降し、ペースト中における分散性が悪くなる。このため、ペーストをアルミ箔表面に塗着すると塗りむらが発生しやすく、活物質密度のバラツキを生じたり、乾燥後圧延すると蛇行してしまうなど、極板構成が困難であるという問題が生じ、極板中の活物質密度がばらつくことから、放電容量も小さくなった。

【0068】さらに、このように一次粒子の非常に大きいリチウム複合コバルト酸化物は、充放電サイクルを繰り返すと、リチウムイオンの挿入、脱離に伴う粒子の膨

張、収縮によって、粒子の微細化が起こり、極板中から活物質が脱離し、容量劣化を起こす。

【0069】このように、 Co/Li 比を変えることによって合成したリチウム複合コバルト酸化物についても、実施例1と同様にABDが $0.35 \sim 1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、ATDが $1.0 \sim 3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ の活物質を用いることによりサイクル特性が向上することがわかる。

【0070】また、ABDが $0.5 \sim 1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、ATDが $1.4 \sim 3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ のリチウム複合コバルト酸化物は、さらに好ましい。

【0071】実施例3及び比較例3、4で作成した電池(I~M)を、放電電流1Aで高率放電試験を行い、高率充放電率(1Aでの放電容量/100mAでの放電容量 $\times 100(\%)$)を求めた。

【0072】高率放電試験の結果を図8に示した。図8から明らかなように、本発明によるABDが $0.5 \sim 1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、ATDが $1.4 \sim 3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ のリチウム複合コバルト酸化物を正極活物質に使用した電池(I~K)は、ABDおよびATDが小さいリチウム複合コバルト酸化物から作成した電池L(68%)、およびABDが $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、ATDが $3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ を越えるリチウム複合コバルト酸化物から作成した電池M(85%)における結果に比べて、高率放電率特性が90%以上となり、明らかに向上していることが認められる。

【0073】このように高率放電率が向上したのは、極板作成工程において、ペーストで塗着したときの単位面積あたりの活物質充填量が大きいため、乾燥後の圧延工程において、圧延圧力もしくは圧延圧力を著しく減少できたため、正極極板の多孔度が大きくなり、高率で放電を行ったときにおいても分極が大きくなりえないためである。

【0074】また、電池Mの高率放電特性が85%と悪いのは、一次粒子が大きいため活物質の単位重量あたりの電解液に接する表面積(比表面積)が小さいためである。

【0075】このように Co/Li 比を変えることによって合成したリチウム複合コバルト酸化物についても、本発明で規定した範囲内のリチウム複合コバルト酸化物を用いることにより高率放電率が向上する。

【0076】尚、本実施例3ではコバルト源として炭酸コバルトを用いたが、炭酸コバルトの代わりに四酸化三コバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、硝酸コバルトなどのコバルト塩、もしくはこれらの混合物であっても同様の効果が得られた。

【0077】尚、本実施例1~3では活物質密度を $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ に設定したが、 $4.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であれば同様の効果が得られた。ただし、活物質密度を $4.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上にすると極板を強く圧延することが不可欠となるため、同様の効果は得られなかった。

【0078】尚、このような正極活物質の粉体特性の一つである粒度分布を規制することによって電池設計を行う方法があるが、このような活物質を極板に構成する際の充填性は、粒子粒径よりも粒子形状に大きく影響されるため、むしろ静置法やタップ法による見かけ密度に影響される。このため、見かけ密度を規制することにより、より緻密な電池設計が可能となる。

【0079】上記実施例においては、円筒型の電池を用いて評価を行ったが、角型など電池形状が異なっても同様の効果が得られる。

【0080】また、上記実施例において負極には炭素質材料を用いたが、リチウム金属や、リチウム合金を負極として用いても同様の効果が得られる。

【0081】また、上記実施例において電解質として六フッ化リン酸リチウムを使用した。他のリチウム含有塩、例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウムなどでも同様の効果が得られた。

【0082】さらに、上記実施例では炭酸エチレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を用いたが、他の非水溶媒例えば、プロピレンカーボネートなどの環状エステル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステルなどの非水溶媒や、これらの多元系混合溶媒を用いても同様の効果が得られた。

【0083】

【発明の効果】本発明によるABD $0.35 \sim 1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、ATD $1.0 \sim 3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上のリチウム複合コバルト酸化物を正極活物質として用いることによってサイクル特性が良好で、高率放電特性の優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【0084】さらに、ABD $0.5 \sim 1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、ATD $1.4 \sim 3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ のリチウム複合コバルト酸化物を用いることにより、生産性に優れ、容量バラツキが小さく、サイクル特性、高率放電特性のさらに優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【0085】また、ABD $0.3 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、ATD $0.8 \sim 2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ の四酸化三コバルト粉末と炭酸リチウム粉末を混合し、焼成することによって、サイクル特性、高率放電特性の優れた正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】極板における活物質密度と高率放電率との関係

【図2】本実施例における円筒型電池の縦断面図

【図3】本実施例における静置法による見かけ密度測定装置図

【図4】本実施例におけるタップ法による見かけ密度測定装置図

【図5】本実施例1、2、比較例1、2におけるサイク

ル特性を示す図

【図6】本実施例1、2、比較例1、2における高率放電特性を示す図

【図7】本実施例3、比較例3、4におけるサイクル特性を示す図

【図8】本実施例3、比較例3、4における高率放電特性を示す図

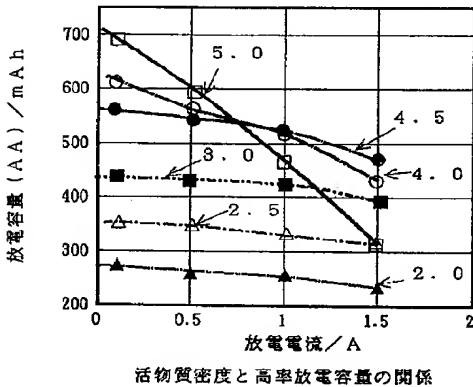
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板

10

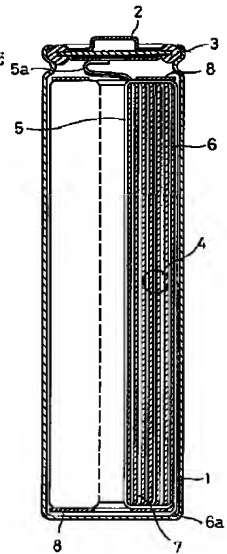
- 5 a 正極リード
- 6 負極板
- 6 a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング
- 9 ふるい
- 10 漏斗
- 11 受器
- 12 受器台
- 13 漏斗台
- 14 メスシリンダ
- 15 ゴム栓
- 16 ゴム板

【図1】



【図2】

図内の数値は活物質密度 (g/cm^3)



【図4】

